

© 2004 р. М.Д. Борча^{1,3}, О.С. Кшевецький⁴,
В.М. Ткач², О.О. Ткач³, І.М. Фодчук^{1,3,4}

¹ Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В.Н. Бакуля НАНУ, Київ

³ Інститут металофізики ім. В.Г. Курдюмова НАНУ, Київ

⁴ Інститут термоелектрики НАНУ, Чернівці

ВПЛИВ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ АЛМАЗУ НА РОЗЩЕПЛЕННЯ ЛІНІЙ КОСЕЛЯ

Характер структурних спотворень у кристалах алмазу, синтезованих в системі Ni-Mn-C, досліджено методом Коселя з використанням методів числового розв'язку системи рівнянь Такагі-Топена. Показано, що дані кристали містять домішкову підгратку, періодично впорядковану у напрямку росту, що викликає роздвоєння $K\alpha_1$ і $K\alpha_2$ -ліній від деяких площин {220}, {113}. Встановлено закономірності впливу періодичного розподілу деформацій на профілі інтенсивності ліній Коселя та багатохвильові області.

The character of structural distortions in diamond crystals synthesised in Ni-Mn-C system have been investigated with X-ray Kossel method using numerical solution of Takagi-Taupin equations. It is shown that these crystals contained impurity sublattice well-ordered in the direction of growth. This sublattice caused division of $K\alpha_1$ - and $K\alpha_2$ -lines into two or more ones for the certain {220}, {113} planes. It were established the regularities of the influence of periodical strain distribution on the intensity profiles for Kossel lines and areas of multi-beam scattering.

Унікальні властивості алмазу: висока твердість і міцність, стійкість до впливу різних зовнішніх факторів (високої температури, високого тиску, різного роду іонізуючого опромінення) – важливі для створення нових пристроїв із необхідними параметрами. Зокрема, сенсорні прилади на основі алмазних плівок зберігають поліпшені експлуатаційні характеристики до температури 600°C [1]. Алмаз також володіє кращою поведінкою перехідних процесів порівняно з іншими матеріалами, такими як кремій [2].

Проте широке використання алмазу в сучасній мікроелектроніці стримується низьким виходом кристалів з необхідними властивостями та стабільними характеристиками. Розробку цілеспрямованих технологій синтезу алмазу значною мірою стримує відсутність відомостей про механізми формування реальної структури у процесі росту та вплив на властивості алмазу його внутрішньої будови і ступеня досконалості. Тут важливу роль відіграє інформація про взаємозв'язок між властивостями алмазу та його структурною досконалістю.

Отже, виникає необхідність діагностики структурних змін у кристалах алмаза, зумовлених умо-

вами природного росту або синтезу, а також технологічними процесами під час виготовлення приладів [3,4]. Відомо, що найбільш придатним методом дослідження кристалів алмазу, які зазвичай малих розмірів (~1 мм), є метод широко-розбіжного пучка X-променів (метод Коселя) [5,6]. По зміщенню дифракційних ліній на коселеграмі визначаються зміни міжплощинних віддалей у різних кристалографічних напрямках і на їх основі розраховуються компоненти тензора деформацій [7,8]. Разом із тим зміна тонкої структури поперечного профілю інтенсивності двоххвильових ліній Коселя дає змогу визначати тип і розподіл локальних структурних порушень в об'ємі кристала [6, 9-12], що викликані умовами росту кристалів. Крім того, додаткову інформацію про характер зміни міжплощинної відстані може дати дослідження розподілу інтенсивності у багатохвильових областях дифракції X-променів, які досить чутливі до слабких полів деформацій [9].

Мета даної роботи полягала в дослідженні впливу полів пружних періодичних деформацій на профілі розподілу інтенсивності у дво- та багатохвильових областях дифракції X-променів у синтезованих кристалах алмазу.

Об'єкт та методи дослідження

При використанні дво- або трикристального спектрометра для дослідження структури ґратки алмаза існують суттєві обмеження, пов'язані зі слабкою інтенсивністю дифрагованого сигналу внаслідок малих розмірів реальних кристалів та недосконалістю їх будови. У порівнянні з іншими метод Коселя відрізняється більш високою інформативністю, зумовленою рядом його специфічних особливостей [5,6]. Проте його переваги над іншими X -променево-дифракційними методами на даний час практично використовуються рідко, тому досі не всі його можливості реалізовані для структурних досліджень слабо спотворених кристалів. Особливо це стосується визначення типу дефектів і характеру зміни їх деформаційного поля з аналізу розподілу інтенсивностей вздовж перерізів дво- та багатохвильових областей розсіяння X -випромінювання.

У даній роботі методом широкорозбіжного пучка досліджувалися синтезовані кристали алмазів, отримані у системі росту Ni-Mn-C, тобто кристали Ib -типу, за класифікацією праці [11]. Оціночна густина дислокацій у таких кристалах $\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$.

Відомо, що в структурі природного алмазу (Ia -типу), основна кількість домішкових атомів азоту (від 10^{14} до 10^{17} ат/см³) утворюють скупчення [11]. Основними дефектами ґратки є: N -центр (два атома азоту в сусідніх вузлах), $B1$ -центр (сферичні скупчення вакансій, декоровані азотом) і $B2$ -центр (пластинчасті сегрегації у площинах куба) [11]. Такі пластинки складаються з кількох (від двох до восьми) атомних шарів.

Для синтетичних алмазів (Ib -типу) характерна наявність дефектів C -типу (одиничний атом азоту у заміщуючому положенні; азот у парамагнітному стані з концентрацією до $4 \cdot 10^{20}$ ат/см³), а також присутність включень металу-катализатора. Крім того, в алмазах цього типу містяться ще й пластинчасті утворення у вигляді зон росту, зумовлені нерівномірним захопленням домішки азоту чи бору під час росту кристала. Такі утворення спостерігаються на катодолюмінесцентних топограмах, їх розміри можуть бути меншими 1 мкм, а напруги на границі двох зон досягають 0,5 ГПа [7].

Рентгенограми Коселя для серії зразків отримані з використанням растрового електронного мікроскопа "Camebax" для $FeK\alpha_{1,2}$ і $CoK\alpha_{1,2}$ -випромінювань. Вхідна поверхня зразків (001) така, що її нормаль паралельна до оптичної осі електронного мікроскопа.

При дослідженні багатохвильових областей розсіяння X -променів особливу проблему складають вимірювання профілів ліній Коселя. Оскільки контраст ліній, зазвичай, не перевищує 10%, авторами [7,8] розроблений прецизійний програмно-керований мікроденситометр, який за своїми параметрами значно переважає зарубіжні аналоги. Завдяки високій роздільній здатності, прецизійності та надійності при вимірюваннях, створений мікроденситометр не втратив своєї актуальності і тепер, коли метод Коселя переживає новий етап свого розвитку з появою нової можливості отримання коселеграм за допомогою CCD-детекторів.

Характерна коселеграма для одного з досліджуваних алмазів після одновісного стиску його вздовж напрямку [100] зусиллям 0,3 ГПа наведена на рис.1. На відміну від картин, отриманих до деформації, дифракційні лінії $(11\bar{3})$ та $(1\bar{1}3)$ розщеплені (рис.1). Міжплощинні віддалі у кристалі, розраховані по двох розщеплених лініях $(11\bar{3})$ і $(1\bar{1}3)$, відрізняються на $\Delta d_{(11\bar{3})} = 7,5 \cdot 10^{-5}$ нм. Після зняття навантаження величина розщеплення ліній зменшується, але повністю не зникає. Залишкова деформація у кристалі в напрямках $(11\bar{3})$ і $(1\bar{1}3)$ близько $4,5 \cdot 10^{-2}$ і $5 \cdot 10^{-2}\%$ відповідно. Аналогічне розщеплення спостерігається і для ліній $(0\bar{2}2)$ і (202) дифракції (вставка на рис.1), у той час як для інших ліній $\{220\}$ воно відсутнє. Це вказує на анізотропію будови даного зразка у різних кристалографічних напрямках. У працях [7,8] така сателітна структура ліній Коселя пояснюється виключно присутністю в алмазах пірамід росту з різними значеннями міжплощинних відстаней $d_{\{hkl\}}$ для одного і того самого типу пло-

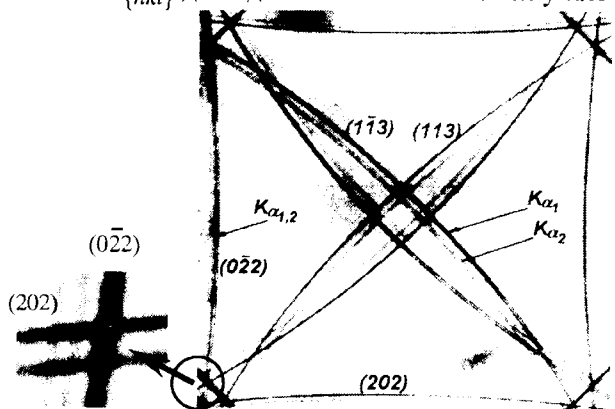


Рис. 1. Коселеграма синтезованого (Ni-Mn-C) алмазу, $t=1$ мм, $FeK\alpha_{1,2}$ -випромінювання. Вхідна поверхня – (001). Стрілками вказано роздвоєння $K\alpha_1$ і $K\alpha_2$ ліній для відбивань $(0\bar{2}2)$ і $(1\bar{1}3)$. Частина зображення, де перетинаються лінії $(0\bar{2}2)$ і (202) , показана у збільшеному масштабі.

щин. У роботі [8] висловлено припущення, що, крім секторної будови, на профіль ліній Коселя виявляє вплив також і зональна будова алмазів. Ймовірно, причиною цього є шарова будова синтетичних кристалів алмаза, внаслідок селективного захоплення домішок гранями кристала під час росту і відповідного формування квазіперіодичного поля деформацій по товщині кристала.

Зауважимо, що у випадку ідеального кристалу двохвильові лінії Коселя для кожного типу площин $\{111\}$, $\{220\}$, $\{113\}$ рівноцінні внаслідок симетрії кристала.

Моделювання

Для теоретичного опису дво- і багатохвильової дифракції X -променів у кристалах з слабкими однорідними деформаціями можна використовувати променеву (ейкональну) динамічну теорію дифракції [13]. У загальному випадку, як правило, використовуються числові методи розв'язку системи диференціальних рівнянь Такагі-Топена [14,15], які описують дво- і багатохвильове розсіяння X -променів реальними кристалами. Зокрема, у роботах [9,10] досліджено вплив різних однонаправлених деформацій на багатохвильові ефекти обхідного збудження і підсилення аномального проходження.

Основна проблема при розрахунку розподілу інтенсивності ліній Коселя, як впливає з експериментальних топограм алмаза (рис.1), полягає у правильному виборі характеру зміни деформаційного поля з врахуванням його можливої анізотропії, зумовленої селективним захопленням домішок у процесі росту кристалів.

При дослідженні впливу періодичних деформацій важливе значення має період поля напруг, тобто величина розмиття кожного шару b по відношенню до екстинкційної глибини L (рис.2). Розрізняють короткохвильову ($b < L$), резонансну ($b = L$) і довгохвильову ($b > L$) деформації [16].

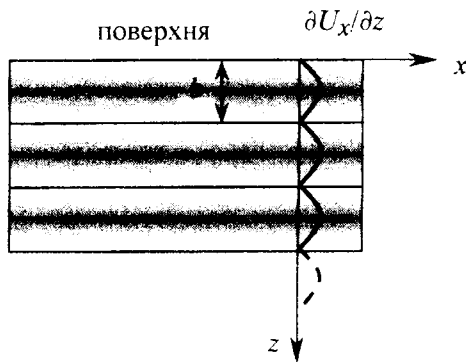


Рис. 2. Залежність градієнта атомних зміщень $\partial U_x / \partial z$ від глибини у кристалі.

За допомогою методів числового розв'язку системи рівнянь Такагі [14] розраховано двовимірні розподіли інтенсивності (рис.3-5) в кутових областях падіння пучка X -променів, яка охоплює трихвильові області $(202, 0\bar{2}2/220)$ дифракції. Для даної конфігурації характерний так званий багатохвильовий ефект модального підсилення, тобто у досконалому кристалі трихвильова область є суперпозицією інтенсивностей двохвильових дифракцій (рис.3).

Одним із найбільш важливих параметрів, що входять у систему рівнянь Такагі [14], є функція локальних розорієнтацій

$$a_i(z) = a_i^0 - 2\pi \frac{d}{dz} (\vec{H}_i \vec{U}(z)),$$

яка у випадку одновимірного зміщення атомних площин $\vec{U} = (U_x(z), 0, 0)$ набуває вигляду [9]:

$$\alpha_i = \alpha_i^0 - p_i \cos(\gamma_i - \psi)$$

де $p_i = 2\pi H_i \frac{dU_x(z)}{dz}$, індекс i відповідає дво-

хвильовим відбиванням, що формують багатохвильову дифракцію ($i=0$ – хвиля у напрямку падіння), γ_i – кут між векторами дифракції \vec{H}_i і \vec{H}_1 , ψ – кут між \vec{H}_1 і \vec{U} , $\alpha_i^0 = \alpha_i^0(\Delta\varphi, \Delta\theta)$ – відхилення падаючого променя від кута Брега, що складається з відхилень у брегівському $\Delta\theta$ і азимутальному $\Delta\varphi$ напрямках. Для часткового випадку періодичного поля деформацій

$$p_i = P \cdot |\sin(\pi z / b)|, \quad P = 2\pi \gamma_0 \lambda |\vec{H}_i| \cdot \frac{B}{b},$$

де B – параметр, що задає амплітуду (потужність) деформації, b – товщина кожного з деформованих шарів (період поля деформації на рис.2).

Аналіз результатів

В роботі розглянуто різні випадки співвідношення товщини деформованого шару b і екстинкційної глибини L , а також переважної орієнтації вектора \vec{U} по відношенню до векторів дифракції \vec{H}_i для $(202, 0\bar{2}2/220)$ дифракції. При цьому враховувалась розбіжність пучка X -променів по $\Delta\theta$ і $\Delta\varphi$ (~5 кут.сек) та вважалось, що структурний фактор відбивань не змінюється при деформації.

У випадку, коли на екстинкційній глибині вміщується ціле число деформованих шарів ($L = n \cdot b$, $n > 1$), а $\vec{U} \parallel \vec{H}_{2\bar{2}0}$, ($\gamma_i = \psi$), то спостерігається не тільки зміщення відповідної дифракційної лінії у брегівському напрямку, але й поява додат-

кових (сателітних) ліній Коселя, паралельних до основної двохвильової лінії ($0\bar{2}2$). Поява сателітних максимумів на перерізах інтенсивності (рис. 5а,б) зумовлена, очевидно, генеруванням нових хвильових полів на створеній періодичним деформаційним полем надгратці в результаті ефекту "міжвіткового розсіяння" [16], оскільки вибрана величина максимального градієнта деформації ($P=9\cdot 10^{-5}$, $1,8\cdot 10^{-4}$) задовольняє умову, за якої $\beta > \pi/(2L)$ (β – ефективна довжина зміни деформації, $L=7,07$ мкм), і, крім того, кривизна траєкторії хвильових полів максимальна у площинах, паралельних до ($0\bar{2}2$) [17]. Як впливає з даних рис. 5а,б кутова відстань між основною і найближчою найсильніше вираженою сателітною лінією зростає зі збільшенням періоду поля деформації і практично не залежить від його амплітуди. Відомо, що це пов'язано зі збільшенням

відстані між точками самоперетину дисперсійної поверхні. Величина зміщення, а також уширення основної лінії двохвильової дифракції визначаються, в основному, амплітудою деформації і слабо залежать від періоду поля деформації.

Відзначимо, що при $P=9\cdot 10^{-5}$ (рис. 5а,б), повільно змінна, у порівнянні з екстинкційною глибиною, деформація викликає вигин траєкторії дифрагованих хвиль. Цей ефект проявляється в уширенні дифракційних ліній Коселя. У випадку $b=L/2$ значення максимуму інтенсивності основної лінії приблизно у два рази менше, ніж для ідеального кристала. По мірі зменшення періоду ($b=L/3$ і $b=L/4$) максимальне значення інтенсивності збільшується (рис. 4а і 5а). Підсилення проходження X-променів спостерігається не лише вздовж двохвильової лінії, а також і в трихвильовій області.

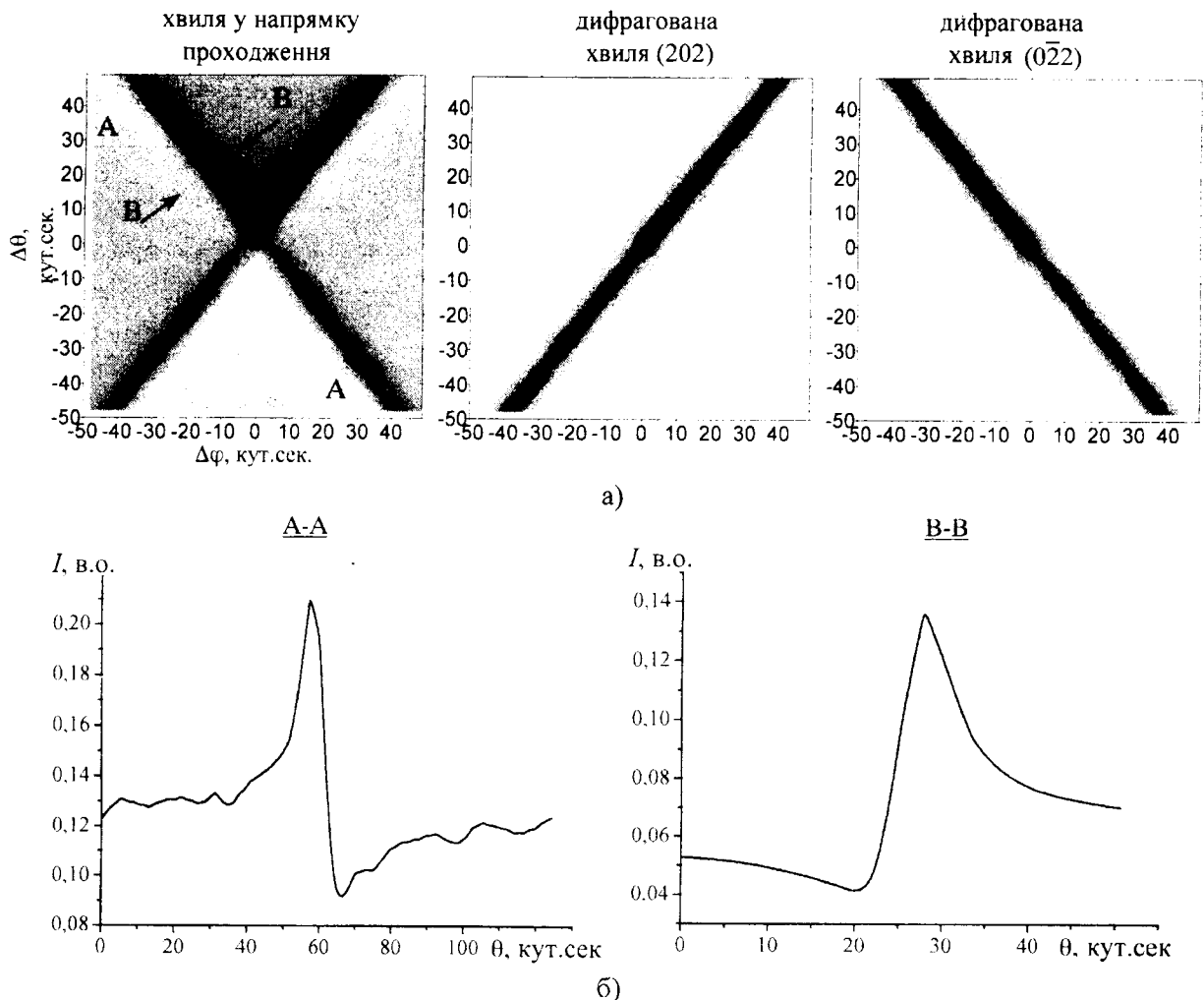


Рис. 3. Розподіл інтенсивності $I(\Delta\phi, \Delta\theta)$ ($202, 0\bar{2}2/220$) дифракції $FeK\alpha_1$ -випромінювання в ідеальному кристалі алмазу, $t=1$ мм (а). Переріз двохвильових ліній ($0\bar{2}2$) вздовж вказаних на рис.3а напрямків (б).

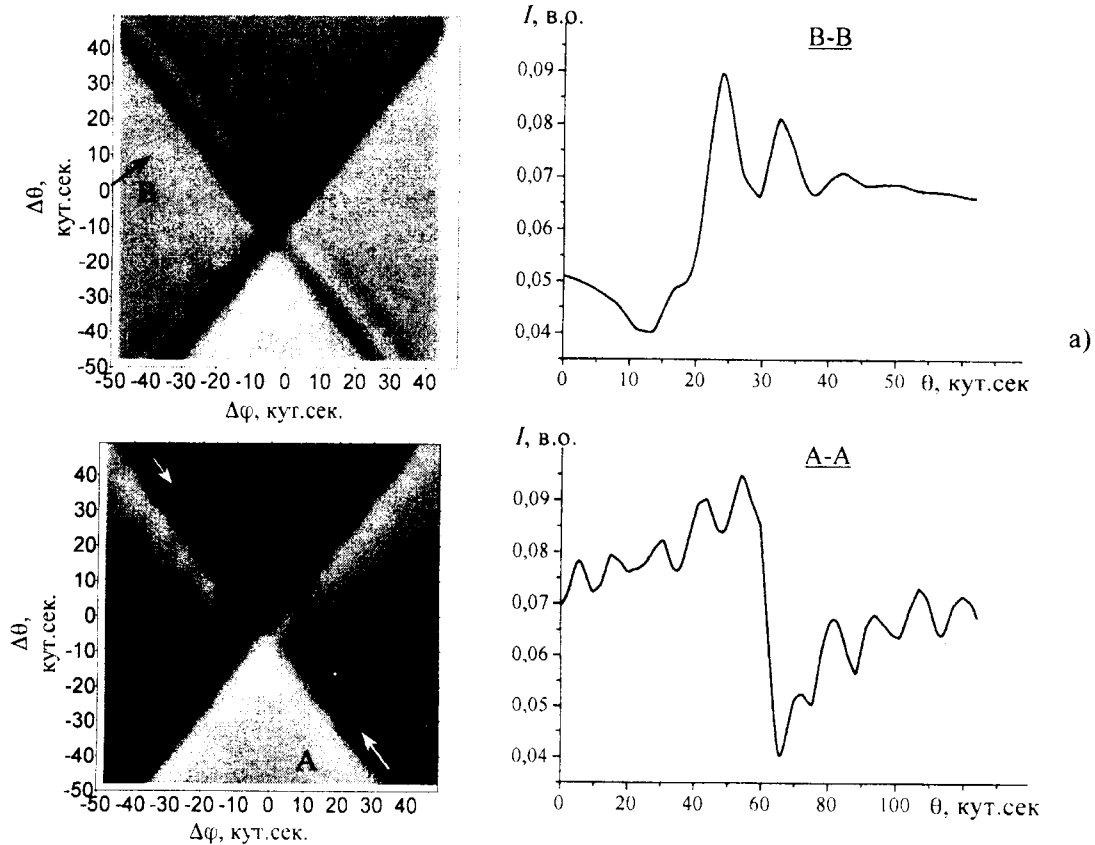


Рис. 4. Розподіли інтенсивності $I(\Delta\varphi, \Delta\theta)$ і відповідні перерізи лінії $(0\bar{2}2)$ для $(202,0\bar{2}2/220)$ дифракції $FeK\alpha_1$ -випромінювання у кристалі алмазу ($\alpha_l=3$, $l=1$ мм) з періодичним полем деформації, $\vec{U} \parallel \vec{H}_{022}$, де $b=L/3$ (468 шарів) (а), $b=L$ (156 шарів) (б).

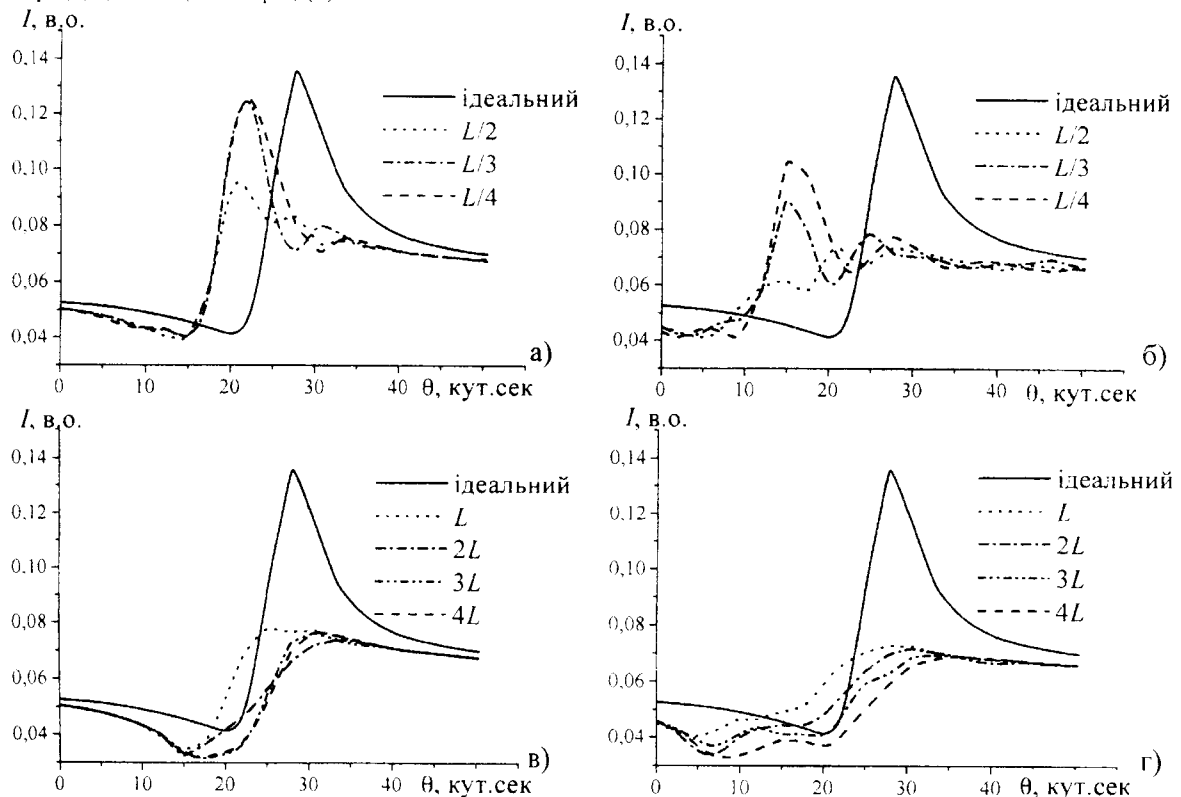


Рис. 5. Поперечні перерізи В-В двохвильової лінії у випадку $b < L$ (а, б) і $b \geq L$ (в, г) деформацій: $P=9 \cdot 10^{-5}$ (а, в), $P=1.8 \cdot 10^{-4}$ (б, г).

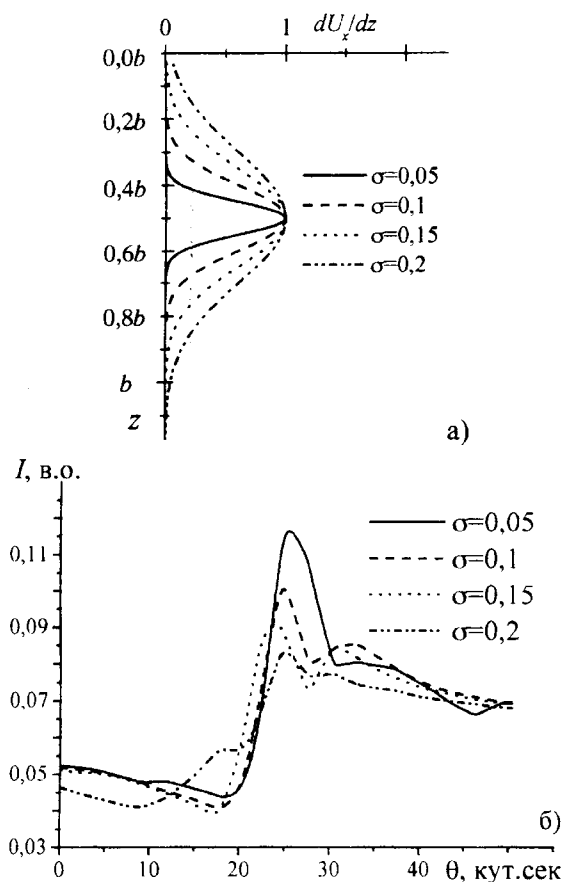


Рис. 6. Схематичний розподіл деформацій по глибині кристалу вздовж періоду b (а) та поперечні перерізи В-В двохвильової лінії (б) для різних значень σ , $b=L/2$, $P=9 \cdot 10^{-5}$.

Для довгохвильових деформацій, коли $b=nL$, $n \geq 1$ (для $n=1$ – резонансний випадок), характерні додаткові осциляції інтенсивності вздовж ліній Коселя (рис.4б, рис.5в,г); сателітні лінії не виникають. Це пов'язано з періодичною міграцією точок збудження вздовж листів дисперсійної поверхні паралельно до вектора дифракції. З ростом амплітуди і періода поля деформацій збільшується відстань між осциляційними максимумами. При $b=4L$ осциляції інтенсивності на двохвильових лініях розмиваються (рис.5в,г) внаслідок переходу до умов кінематичного наближення дифракції.

Являло також інтерес дослідити вплив форми розподілу періодичних деформацій та товщини порушених шарів при незмінному періоді деформації на розподіл інтенсивності. Для цього розглянуто випадок, коли $b=L/2$ і $P=9 \cdot 10^{-5}$, а розподіл деформацій в кожному шарі описується розподілом Гаусса (рис.6а). Параметр σ характеризує товщину порушеного шару. Встановлено, що кутова відстань між основною і найближчою

сателітною лінією слабо залежить від σ і практично така ж, як і у випадку синусоїдального розподілу, проте зміщення основної дифракційної лінії у випадку розподілу Гаусса майже вдвічі менші.

Висновки

1. Встановлені закономірності впливу параметрів періодичного поля на зміщення, роздвоєння, уширення та інші характеристики профілю інтенсивності ліній Коселя:

- слабкі, повільні зміни періоду ґратки у порівнянні з екстинкційною глибиною викликають, в основному, вигин траєкторії дифрагованих хвиль. Цей ефект проявляється в уширенні дифракційних ліній Коселя;

- у випадку, коли на екстинкційній глибині вміщається ціле число деформованих шарів ($L=n \cdot b$, $n > 1$) і напрямок деформації збігається з напрямком вектора дифракції \vec{H}_{022} , виникають додаткові (сателітні) лінії Коселя, паралельні до основної двохвильової лінії ($0\bar{2}2$).

2. Технологічні умови в процесі синтезу алмазів і створення тонких легованих шарів, очевидно, сприяють виникненню періодичних полів деформацій, період і форма яких і виявляє вплив на кутовий зсув сателітної лінії Коселя по відношенню до основної лінії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Chalker P.R., Johnston C., Werner M. Physical properties of diamond for thermistors and pressure transducers // *Semiconductor Science and Technology*. – 2003. – **18**. – P.113-116.
2. Schmid P., Adamchik M., Kohn E. Design of high speed diamond microswitch // *Semiconductor Science and Technology*. – 2003. – **18**. – P.72-76.
3. Thonke K. The boron acceptor in diamond // *Semiconductor Science and Technology*. – 2003. – **18**. – P.20-26.
4. Nebel C.E. Electronic properties of CVD diamond // *Semiconductor Science and Technology*. – 2003. – **18**. – P.1-11.
5. Lonsdale K. Divergent beam X-ray photography of crystals // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1947. – **240A**. – P.219-252.
6. Langer E., Kurt R., Dabritz S. KOPSKO: a Computer Program for Generation of Kossel and Pseudo Kossel Diffraction Patterns // *Crys. Res. Technol.* – 1999. – **34**, No.7. – P.801-816.
7. Вишневский А.С., Ткач В.Н. Прецизионное определение постоянной решетки алмаза методом Косселя // *Сверхтвердые материалы*. – 1982. – №1. – С.22-28.

8. Вишневский А.С., Новиков Н.Н., Ткач В.Н. Использование косселеграм для определения деформаций монокристаллов синтетического алмаза // Докл. АН УССР. Сер. Физика. – 1984. – №5. – С.55-59.
9. Fodchuk I.M., Raransky M.D., Borcha M.D., Gultay L.L., Tkach O.O. The Features of Anomalous Multiple X-Ray Transmission in Ge Crystals with Distorsions // J. Phys. D: Applied Physics. – 2001. – 34. – P.93-97.
10. Ткач О.А., Борча М.Д., Фодчук И.М. Влияние эффекта околного возбуждения на многоволновое рентгеновское аномальное прохождение в бинарных кристаллах с деформированным слоем // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – 24, №5. – С.629-637.
11. Физические свойства алмаза. Справочник. / Под ред. Н.В.Новикова. – Киев: Наукова думка, 1987.
12. Bauch J., Ullrich H.-J., Böhling M., Reiche D. A comparison of the KOSSEL and the X-ray Rotation-Tilt Technique // Cryst. Res. Technol. – 2003. – 38, No.6. – P.440-449.
13. Kato N, Lang R.A. A study of pendellösung fringes in X-ray diffraction // Acta Crystallogr. A. – 1959. – 12. – P.787-794.
14. Takagi S. Dynamical Theory of Diffraction Applicable to Crystals With any Kind of Small Distortion // Acta crystallogr. – 1962. – 15, No. 12. – P.1311-1312.
15. Taupin D. Théorie dynamique de la diffraction des rayons X les cristaux déformés // Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. – 1964. – 87. – P.469-511.
16. Хрупа В.И., Энтин И.Р. К вопросу о влиянии ультразвука на интенсивность рентгеновских дифракционных рефлексов // Металлофизика. – 1990. – 12, №4. – 80-84.
17. Balibar F., Chukhovskii F.N., Malgrange C. Dynamical X-ray propagation: a theoretical approach to the creation of new wave fields // Acta Crystallogr. A. – 1983. – 39. – P.387-399.